

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-032165

(43)Date of publication of application : 04.02.1992

(51)Int.Cl.

H01M 10/12

(21)Application number : 02-136077 (71)Applicant : JAPAN STORAGE
BATTERY CO LTD

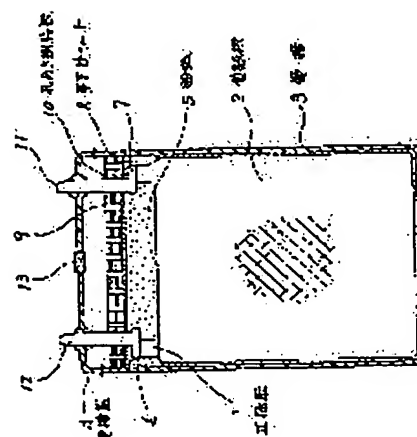
(22)Date of filing : 25.05.1990 (72)Inventor : TOKUNAGA AKIO
HAYASHI TOSHIAKI

(54) ENCLOSED LEAD BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To cut down the manufacturing cost of a battery and improve battery performance by placing powder with a high porosity and a large specific surface area instead of expensive glass separators directly between plates and around a group of plates to allow the powder to sustain sulfuric acid electrolyte required for battery charge and discharge.

CONSTITUTION: At first, a group of plates which are made up with a positive plate 1 and a negative plate 2 at a certain space without using battery separators are housed in a battery jar 3. Next, moisture-content silicon dioxide powder 5 with the primary grain size of 10-40millimicrons, the specific surface area of 100-150m²/g and the cohesive grain size of 50-200microns is filled in the battery jar 3 while being vibrated so that positive and negative plate straps 6, 7 may just sink in between plates and around a group of plates. After the upper part of the powder in the battery jar is made flat, a thin porous sheet 8 somewhat larger than the cross section of the battery jar is placed thereon and a hole-made resin plate 10 with several holes 9 is forcibly inserted into the battery jar in addition thereto, to fix a powder layer. After the powder layer is fixed, a battery jar cover 4 is adhered to the battery jar 3, electrolyte is filled therein to apply first charge and an exhaust valve 13 is mounted thereon to complete a battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-32165

⑬ Int. Cl.⁵
H 01 M 10/12

識別記号 庁内整理番号
K 8939-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)2月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 密閉形鉛蓄電池

⑯ 特 願 平2-136077

⑰ 出 願 平2(1990)5月25日

⑱ 発 明 者 徳 永 昭 夫 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑲ 発 明 者 林 俊 明 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑳ 出 願 人 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

明 細 書

1. 発明の名称

密閉形鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

1. アンチモンフリーもしくは少量のアンチモンを含む鉛合金格子に蓄電池ペーストを充填した正、負極板からなる極板群が電槽内に収納され、極板群の周囲および正、負極板間には高い多孔度および大きい比表面積を有しかつアンチモンイオンを捕捉する粉体層が密に充填して極板群が埋設され、上記粉体層の上部は気体および液体は通し粉体は通さない多孔体層で固定され、電池の充放電に必要、充分な量の電解液を実質的に上記粉体層に含浸保持させ、遊離の電解液は存在しないことを特徴とする密閉形鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は密閉形鉛蓄電池の改良に関するものである。

従来の技術とその課題

電池の充電中に発生する酸素ガスを負極で吸収させるタイプの密閉形鉛蓄電池にはリテーナ式とゲル式の二種類がある。リテーナ式は正極板と負極板との間に微細ガラス繊維を素材とするマット状セパレータ(ガラスセパレータ)を挿入し、これによって放電に必要な硫酸電解液の保持と両極の隔離を行っており、無保守、無漏液、ポジショフリーなどの特徴を生かして、近年、ポータブル機器、コードレス機器、コンピュータのバックアップ等の電源としてその用途が拡大している。しかし、ガラスセパレータは、特殊な方法で製造される直径1ミクロン前後の極細ガラス繊維を抄造してマット状としたもので、一般的に用いられている鉛蓄電池用のセパレータに比してかなり高価なことや目標の電池性能を得るためには極板群を強く圧迫して組み込まなければならないので電池の組立が困難となり、必然的に電池の製造コストが高くなる。また、硫酸電解液を保持させることができるのは正、負極板間に挿入したガラスセパレータだけであって、開放形の液式鉛蓄電池の

ように極板の周囲に電解液を配置できないため、電池反応が電解液量で制限され液式鉛蓄電池より電池性能が劣るという欠点があった。さらに、リテーナ式密閉鉛蓄電池は充電中の水素ガス発生をできるだけ少なくするために、鉛-カルシウム系合金、いわゆるアンチモンフリーの合金を使用しているが、上述した極板群の圧迫が不十分な場合に深い充放電を繰り返すと、格子と正極活物質との界面に電導性の乏しい不働態層が生成することにより電池の放電ができなくなったり、格子の腐食が大きいなどの問題点があった。

一方、ゲル式はリテーナ式よりも安価であるが、電池性能が液式やリテーナ式に劣るという欠点があった。

課題を解決するための手段

本発明は高価なガラスセパレータの代わりに多孔度が高く比表面積の大きな粉体を直接極板間および極板群の周囲に配置し、この粉体に電池の充放電に必要な硫酸電解液を保持させることによって電池の製造コストを低減させると共に、電池性

能の改善を図ろうとするものである。

従来一般的ナリテーナ式密閉鉛蓄電池に使用されているガラスセパレータは、多孔度が90%前後、比表面積が $1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である。従って、極板群を収納した電槽内に充填した粉体がガラスセパレータに相当する特性を有しておれば、電池の充放電に必要な電解液を保持できるはずであり、しかも極板群の周囲にも粉体を配置できるので、リテーナ式に比べてより多くの電解液を保持させることも可能になり、電池性能の向上も期待できる。さらにリテーナ式のように極板群を圧迫する必要もなく電池の組立が容易になる。

粉体がリテーナ式密閉鉛蓄電池に用いられているガラスセパレータに代えて使用できるためには、高い多孔度を有した粉体自身も大きい比表面積を持っていなければならない。さらに硫酸電解液を含浸させて用いるから硫酸とのなじみがよいものが望ましく、硫酸と接触すると変質したり電池に有害な物質が溶出するようなものは使えない。このような特性を持つ粉体としてはホワイトカー

ボン、珪藻土、マグネシア、フローライトなどの無機質系粉体がある。ホワイトカーボンの主成分は含水二酸化珪素素 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) であって、珪酸ソーダを塩酸や硫酸で分解する湿式法やハロゲン化珪素を燃焼させる乾式法によって製造され、ゴム充填剤としてカーボンブラックに代わる特性があるのでこの名がある。製法によって粒子の形状が異なるがいずれも一次粒子径が $5 \sim 40$ ミリクロンの超微粒子であって、比表面積は $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である。しかしこれは通常凝集してミクロンオーダーの粉体を形成している。フローライトはシリカリッチな珪酸カルシウムを水熱合成して製造され、板状結晶がハニカム状に集合し、多孔度95%前後のバルキーな粉体であり、比表面積が $100 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ の極めて吸収能の高い粉体である。珪藻土は単細胞植物の化石であって、細胞の形状がそのまま残っているため円板状、球状、筒状、棒状など様々な形状の多孔度の非常に高い粉体で、比表面積は $10 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ である。このような無機質系の粉体以外にも有機質系の耐酸性合

成樹脂の粉体でも高い多孔度と大きい比表面積を有しておれば電解液の保持材として充分使用可能であり、粉体の改質によってさらに好ましい特性を持たすこともできる。

上述した比表面積の大きな粉体はアンチモンをよく吸着するという特性があり、この特性を利用することによって、本発明の密閉形鉛蓄電池では鉛-アンチモン系合金格子の使用が可能になった。鉛-アンチモン系の合金格子は鉛-カルシウム系に比べて鋳造し易く耐食性なども優れており、電池をサイクル使用しても早期に容量低下することもないので鉛蓄電池用の格子合金としては最適であるが、電池の使用中にアンチモンが溶出して負極に析出し、水素過電圧を低下させるため水の電気分解が起こりやすくなり、これまで密閉形鉛蓄電池に使用することができなかった。しかし本発明では電槽内に充填した粉体がアンチモンを吸着してその弊害を除去するので鉛-アンチモン系の合金格子の使用が可能となり、サイクル用途においても優れた寿命性能の密閉形鉛蓄電池が得られ

る。

本発明によれば一定の正、負極間を保って作製した極板群を電槽内に収納し、粉体を極板間および極板群の周囲に満たせばよいので、電池の組立工程は非常に簡略化される。しかし粉体を単に充填するだけでは次のような問題が起こる。すなわち、電池の初充電中に発生するガスによって粉体が持ち上げられ、粉体層に大きな孔が生じたり粉体層と極板との間に隙間ができるため、電池の放電中に電解液の補給が妨げられ放電容量の低下を来すのである。そのため電槽内に充填した粉体層の上部は気体や液体を通し粉体は通さない多孔体の層を設ける。これには合成樹脂の発泡体（もちろん連続気泡のものでなければならぬ）を用いたり、鉛蓄電池用の薄いセパレータやガラスマットを介して孔をあけた樹脂板を電槽内に強挿すればよい。

実施例

次に本発明電池の一実施例につき説明する。

鉛-カルシウム系合金として $Pb-0.1\%Ca-0.$

5 % Sn 合金を、鉛-アンチモン系合金として $Pb-1.0\%Sb-0.2\%As-0.1\%Sn$ 合金を用いた格子に通常の蓄電池ペーストを充填して正、負それぞれ2種類の未化成極板を作製した。そこでこれらの極板を用いて従来のリテーナ式密閉形鉛蓄電池と本発明による密閉形鉛蓄電池を製作し電池性能を比較した。従来の密閉形鉛蓄電池は直径0.8ミクロンの極細ガラス繊維を抄造したガラスセパレータを用いて常法により試験電池を作製した。本発明による密閉形鉛蓄電池は、その正面図および断面図を示す第1図および第2図に基づいて説明する。まず、蓄電池用セパレータを用いることなく正極板1および負極板2の極間を一定に保って作製した極板群を電槽3に収納し、ついで一次粒子が10~40ミリミクロン、比表面積100~150 m^2/g であって、凝集した粒子の大きさが50~200ミクロンの含水二酸化珪素粉体5を電槽3に振動を加えながら極間および極板群周囲にちょうど正、負極ストラップ6および7が埋没する程度に充填した。この粉体はさらさらしており容易に充填が

できた。電槽内の粉体上部を平坦にならしたのち、その上に電槽断面よりやや大きめの薄い多孔性シート8を載置し、さらにその上を複数個の孔9を有する孔あき樹脂板10を電槽内に強挿することにより粉体層を固定した。ここで多孔性のシート8は鉛蓄電池用の薄いセパレータを用いたが、ガラスマットやポリエチレンの発泡シートなどでもよい。また、孔あき樹脂板10の材質はポリエチレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニルあるいはそれらの発泡体が使え。また、薄い多孔性シートと孔あき樹脂板とを併用する代わりに連続気泡のポリエチレン発泡体やフェノール発泡体なども気体や液体は通し粉体粒子は通さないので使用可能である。このようにして粉体層を固定するのは、電池の充電中に発生するガスによって粉体層に空孔が生じ、その部分で電解液の拡散が悪くなって電池反応が妨げられるのを防ぐためである。粉体層を固定したなら電槽蓋4を電槽3に接着し、電解液を満たして初充電を行って排気弁13を装着すれば電池が完成する。

第1表

電池 記号	⊕ 格子 合金	⊖ 格子 合金	電解液 保持材	備 考
A	Pb-Q 系	Pb-Q 系	ガラスセパレータ	従来品
B	Pb-Q 系	Pb-Q 系	ガラスセパレータ	*
C	Pb-S 系	Pb-S 系	ガラスセパレータ	対照品
D	Pb-Q 系	Pb-Q 系	粉 体	本発明品
E	Pb-S 系	Pb-Q 系	粉 体	本発明品
F	Pb-S 系	Pb-S 系	粉 体	本発明品

* 電池 B は極板群の圧迫度を低くした従来品

第2表

電池 記号	5 hR 容量	ハイレ ート容量	寿命サ イクル数	減液量
A	100	100	100	100
B	95	93	55	115
C	102	101	63	145
D	110	115	103	95
E	113	116	137	103
F	111	113	135	101

次に J I S 規格に基づいて初期性能試験および

寿命試験を行った。第1表は試験電池の内容を、第2表は従来のリテーナ式密閉形鉛蓄電池の性能を100として、本発明による試験電池のそれを相対的に示したものである。

表においてAは従来品、Bは極板群の圧迫度を低くした従来品、Cは正、負極にPb-Sn系合金格子を使用したリテーナ式の密閉電池である。D、E、Fは本発明品である。この結果から従来のリテーナ式密閉電池で極板群の圧迫度を下げると電池性能は低下し、特に正極格子と活物質との界面に不働態層が生成することによって寿命性能は著しく低下することがわかる。また、Cの電池はアンチモンの溶出による水素過電圧の低下が水分分解を促進し、減液量が多くなってやはり短寿命となった。

一方、本発明による粉体を充填した密閉電池は正極格子がPb-Ca系でもPb-Sn系でも初期性能、寿命性能とも従来品を上回る性能が得られている。これは遊離の電解液を生じることなく極板間および極板群の周囲にリテーナ式よりも多くの電解液

を配置することができたため、放電に必要な電解液の補給が充分であったこと、および正極にPb-Sn系合金格子を使った場合では、溶出したアンチモンイオンが粉体によって吸着され水素過電圧が低下しなかったことが大きく寄与しているものと思われる。

なお、本発明は実施例で示したものに限らず種々の態様が考えられ、Pb-Ca系合金としてはPb-0.3~0.12%Ca-0.3~2.0%Snが、Pb-Sn系合金としてはPb-Sn0.5~2.0%-0.1~0.3%Asの範囲であれば同様の結果が得られた。また、電槽内に充填する粉体は前述した無機系および有機系のいずれの粉体でも充填した状態での多孔度が90%前後で、比表面積の大きなものであればよい。一般的に比表面積が大きな粉体は一次粒子が非常に細かいが、このような場合は凝集した粉体の粒子が1~200ミクロン程度の分布をしているのが望ましい。

発明の効果

以上述べたように本発明によれば初期性能、寿

命性能共に従来品を上回る密閉形鉛蓄電池が安価な材料と簡単な構造によって容易に得られ工業的価値は大きい。

4. 図面の簡単な説明

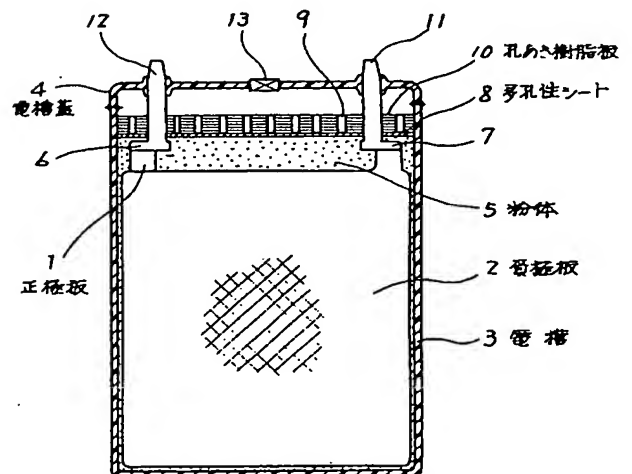
第1図は本発明密閉形鉛蓄電池の正面図、第2図はその断面図である。

1…正極板、2…負極板、3…電槽、4…電槽蓋、5…粉体、8…多孔性シート、10…孔あき樹脂板

出願人 日本電池株式会社



第 1 図



第 2 図

